



TITLE:

# 融解の幾何学モデル(形の物理学,研究会報告)

AUTHOR(S):

川村, 光

---

CITATION:

川村, 光. 融解の幾何学モデル(形の物理学,研究会報告). 物性研究 1984, 42(1): 43-46

ISSUE DATE:

1984-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91309>

RIGHT:

をもつ。故に packing 効率のみからいえば、0.74 以上の Volume Fraction をもつ構造のみが（例えば  $\text{Al B}_2$  型）が現われて然るべきであるが、系の圧縮の程度により、それよりも低い Volume Fraction の order が現われ得るのである。

二成分系の一般的性質は、次の如くいえるであろう。

- 1) 二成分混合系は、希薄な時は不定形構造をとるが、その系を圧縮して行くと、ある濃度で不安定になり、そこで order 相が現われる。
- 2) その order 相の構造形は、粒径比で決る。
- 3) その order 相の Volume Fraction が低ければ、系は低い圧縮度で転移を起す。

また Alder 転移の時の様相は、disorder から order に転移する場合には、Volume Fraction が 0.5 から 0.55 に飛躍した。二成分系においても、order 相の方が高密度になるであろう。

## 文 献

- 1) S. Hachisu, Y. Kobayashi, A. Kose, J. Colloid & Interface Sci., **42** (1973) 342.
- 2) B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127** (1962) 352.
- 3) J. W. Vanderhoff, H. J. Van der Hul, R. J. M. Tausk, Th. G. Overbeek, "*Clean Surface*" pp.15 ed. by G. Goldfinger, Marcel Dekker, New York (1970).
- 4) J. V. Sanders, Phyl. Mag. A **42** (1981) 705.
- 5) E. Parthé, Z. Kristallogr. Kristallgeom., **115** (1961) 52.

## 融 解 の 幾 何 学 モ デ ル

東大・理 川 村 光

固相と液相の間の相転移——融解あるいは固化は大変ありふれた、という事は言い換えれば大変普遍的な現象であるが、理論的な扱いは大変難しい。系が古典統計に従い、かつ平衡に於ける熱力学的性質を問題にする限りは、問題は

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp [-\beta U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

という所謂、配置積分を計算する事に帰着される（ここに、 $N$ は全粒子数、 $U$ は系の相互作用エネルギー、 $\beta$ は温度の逆数）。さらに粒子配置に関する情報を求めたければ、所謂  $n$  体分布関数  $g_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$  を計算すればよいことになる。残念ながら、今の所これらの量を固相—液相転

移が起きる領域で正確に計算する事は不可能であるばかりでなく、標準的な近似的計算法も確立していない。

ここでは、もう少し変わった視点に立って融解現象を考えてみよう。固体と液体の違いは色々あるが、ミクロなレベルで見ると、その典型的な粒子配置が大きく異なっている事が特徴的である。即ち、固体に於いてはある規則格子が存在し、大まかな所、粒子はその上に規則正しく並んでいるのに対し、液体の場合は、その粒子配置はもっと乱れており固体の場合の様な長距離秩序は存在しない。これらの違いは直載に視覚に訴えるもので、たとえば、シミュレーションで得られた粒子配置の snapshot や trajectory を見比べれば、その違いは一目瞭然である。(他方、これらの構造的特徴を  $g_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n)$  の言葉で表わすのは、2体の相関を除けば、一般には難かしいし余り判り易いものでもない。特に直観的には、歴然としている様な構造上の特質も、特に overall な性質については、 $g_n$  の情報の中では埋もれてしまう様な感じがする。)そこで、この固体と液体との構造上の違いと融解現象とをなるべく直接的に(あるいは直観に訴える形で)理解したいというのは、割合自然な欲求であろう。以下では、簡単な2次元の幾何学的モデルに基づいて、固相-液相転移の proto type を与えると考えられる剛体ポテンシャル系についてその様な試みを行なう。

液体ないしはアモルファス状態を記述する様な構造モデルを作る際、最も難しい点は、恐らく次の点にある。即ち、液体状態というのは、当然乱れている訳ではあるが、その乱れ方には非常に強い制限と相関がある。これは、粒子間の近距離部分で働く強い斥力の為に余り密度が低くない限り、液体状態がある種の short range order を保っている(というより、むしろ保たざるを得ない)という事情によっている。しかも乱れの性質は、なかなか local なものとどまってくれず、隣接原子間との強い幾何学的制限を通じてずっと遠方にまで伝播していく。

ここでは、Collins が1964年に提出した幾何学的モデル<sup>1)</sup>に基づいた考察を行なう。今、平面を正三角形と正方形ですき間なく埋め尽くす事を考えよう。その際、正三角形と正方形の数の比は前もって与えておく事にする。もし正三角形ばかりで埋め尽くすなら、これは通常の三角格子を与える。正方形の割合を増していくとその比率を一定にしても、互いに同等な並べ方がいくつも可能であり、その結果出来る格子は、結晶的な長距離秩序を失い乱れたものになる。今、格子の各 vertex 上に粒子がいると思うと、正三角形がかなりの割合ではいつてくる場合が、液体の粒子配置に対応していると考え事ができる(図1)。この際特徴的なのは、固体でも液体でも最近接粒子までの距離は殆んど変わらないという意味での short range order の効果は自動的に入っている点である。今、一つの粒子の回りの敷き詰め方を考えてみると次の4通りが可能である。①正三角形6ケ、②&③正三角形3ケと正方形2ケ。ただしトポ

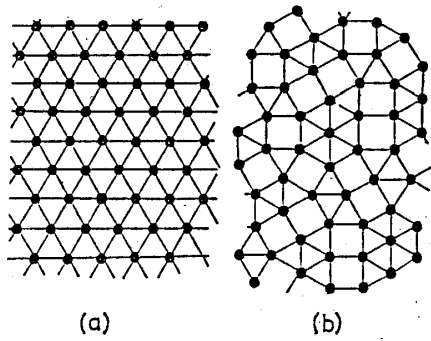


図 1

ロジカルに異なる並べ方が2通りある。④正方形4ヶ。今、仮にこの全部を許して並べる時の格子を“Collins 格子”，また④の並べ方を許さないで並べた時の格子を“制限した Collins 格子”と呼ぼう。（図1は制限した Collins 格子の図である。）以下では“制限した Collins 格子”をモデルとして2次元剛体円板系を扱かう<sup>2)</sup>。独立変数として温度 $T$ と圧力 $P$ をとり，かつ正三角形と正方形の数の割合をパラメータとして与えた時のギブス自由エネルギー $G$ を

$$G(T, P) = -T [ (\text{configurational entropy}) + (\text{vibrational entropy}) ] + P \times (\text{total area})$$

とおく。ここに“configurational entropy”と書いた項は，物理的には構造的な乱れに起因するエントロピーで， $\ln \{ \text{正三角形と正方形の並べ方の総数} \equiv W_N \}$ で定義する。また“vibrational entropy”と書いた項は，物理的には，振動に対応するエントロピーで，free volume - theory に基づいて， $N \times \ln \{ \text{平均自由体積} \}$ で定義する。問題になるのは $W_N$ の勘定であるが（これは統計幾何学の問題としても面白い問題だと思う），これをかなり荒っぽい近似で評価して， $G$ をいくつかのパラメータで minimize すれば，一応熱力学関数が計算でき，結果として固相-液相転移に対応する一次転移が得られる。（詳しくは論文2）を見て下さい。）図2に計算の結果得られた状態方程式を相転移点も含めて実線で示した。グラフ中で $A_0$ とあるのは closed packing の際の系の全面積で，剛体円板系の直径を $\sigma_0$ として $A_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_0^2 N$ で与えられる。比較の為いくつかの計算機実験で得られたデ

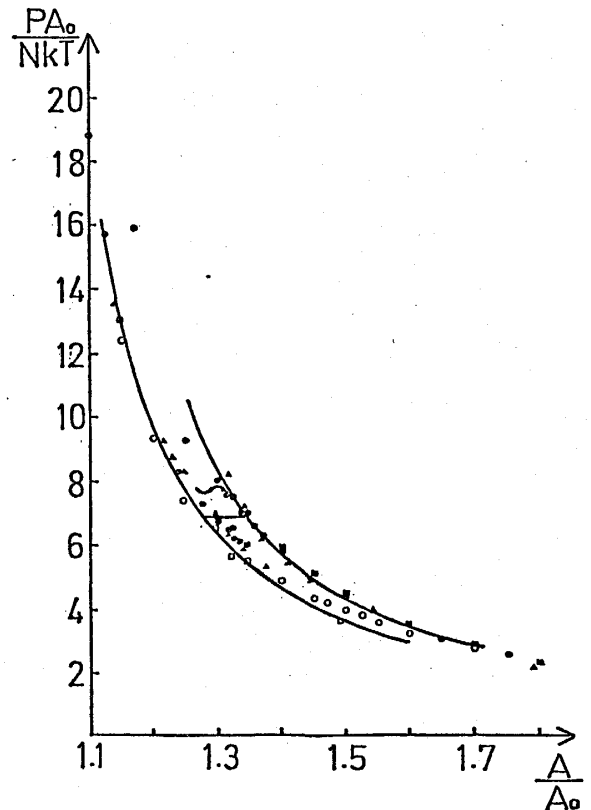


図 2

ータも示してある。実線で描いたループは、Alder と Wainwright の分子動力学法の計算で二相の共存から決められた転移点である<sup>3)</sup>。モデル計算の結果と計算機実験の結果は、多分に偶然であろうが、良く一致している。ただし、この一致が本当に意味を持つかどうか、即ち今、近似的に評価した  $W_N$  をもっときちんと評価した時結果がどうなるかは、今の段階では何とも言えない。最後につけ加えると、この“Collins 模型”が、カゴメ格子上である種の多体相互作用を持つ格子気体模型に等価であるという興味深い対応関係を示す事ができる。

## 文 献

- 1) R. Collins, Proc. Phys. Soc. **83** (1964), 553.
- 2) H. Kawamura, Prog. Theor. Phys. **61** (1979), 1584; **63** (1980), 24.
- 3) B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127** (1962), 359.

## 非晶質金属構造の多面体解析

東大・理 二 宮 敏 行

非晶質金属の構造は、球を dense にそして random に packing することにより simulate される (D R P model)。結晶とほぼ同じ密度、すなわち、球同士が接触するようにつめるので、この構造は全く random ではあり得ない。非晶質構造の特徴は、1) 制限された randomness により発生する中距離秩序はなにか、2) random な構造に許される構造の多様さの幅はどの程度かを明らかにすることにより与えられると考えられる。

球を高い密度につめる時の基本的な構造の unit は、(球を頂点に持つ) 正 4 面体 ( $T$ ) であるが、正 4 面体だけでは 3 次元 Euclid 空間をうめつくすことが出来ない。D R P model において経験的に見出されている Bernal 多面体のうち、tetragonal dodecahedron は 3 つの 4 面体と 1 つの 8 面体の合成と考えられること、trigonal prism は主に metalloid atom を伴うものであること、最近の Finney と Wallace の計算機 simulation の結果を考えると、monatomic な非晶質金属構造は、正 4 面体 ( $T$ ) と正 8 面体 ( $O$ ) の random packing で表わすことが出来ると考えられる。

$T$  と  $O$  をつないで行く時、その network に現われる unit としては、多少の歪を許せば 7 種類の planar ring が考えられる (Fig. 1)。 $R_4$  は面心立方格子に、また、 $R_5$  は稠密六方格子に存在する結晶性の ring である。その他の非晶性の ring は歪に伴って local curvature を持ち、